



# SIPO

STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.C

[HOME](#)[ABOUT SIPO](#)[NEWS](#)[LAW & POLICY](#)[SPECIAL TOPIC](#)[CHINA IP NEWS](#)[>>\[Patent Search\]](#)

Title: Positive-tone photoimageable crosslinkable coating			
Application Number:	98118329	Application Date:	1998.08.10
Publication Number:	1224858	Publication Date:	1999.08.04
Approval Pub. Date:		Granted Pub. Date:	
International Classification:	G03F7/00		
Applicant(s) Name:	Morton International, Inc.		
Address:			
Inventor(s) Name:	Robert E. Hawkins;James J. Briguglio		
Attorney & Agent:	liu libeng		

### Abstract

The imaged portion of a positive-tone photoimageable dielectric coating composition comprising a combination of a novolac resin and a naphthoquinonediazide is soluble in an aqueous alkaline developer and the developed coating is rendered highly stable, chemically and thermally, by the presence therein of a crosslinkable resin and dicyanamide or a thermally labile halogen-containing as a curing catalyst while heating the coating to cure it.

[Close](#)

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

G03F 7/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98118329.8

[43]公开日 1999年8月4日

[11]公开号 CN 1224858A

[22]申请日 98.8.10 [21]申请号 98118329.8

[30]优先权

[32]98.1.30 [33]US[31]016,003

[32]98.7.10 [33]US[31]09/113,267

[71]申请人 莫顿国际股份有限公司

地址 美国伊利诺斯州

[72]发明人 R·E·霍金斯

J·J·布里格利奥

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 刘立平

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可交联的正色性光致成像涂料

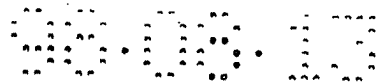
[57]摘要

一种包括酚醛树脂和萘醌二叠氮化物的正色性光致成像电介质涂料组合物,其成像部分可溶于碱性显影液。藉由在加热、固化上述涂料时,所述显影液中添加可交联树脂及双氰胺或热不稳定的含卤化合物作为固化催化剂,可使显影后的涂料具有高稳定性的化学性及耐热性能。

ISSN 1000-8424

## 权利要求书

1. 一种正色性光致成像介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述组合物包括酚醛清漆树脂、可交联树脂、萘醌二叠氮化物、及选自双氰胺、热不稳定的含卤化合物的固化催化剂。  
5
2. 如权利要求 1 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述酚醛清漆树脂占该组合物总量的约 30 % ~ 80 % (重量)。
3. 如权利要求 1 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述萘醌二叠氮化物占该组合物总量的约 5 % - 30 % (重量)。
- 10 4. 如权利要求 1 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述固化催化剂占该组合物总量的约 0.1 % ~ 2 % (重量), 所述固化催化剂选自: 六氟锑酸二芳基碘鎓盐, 三溴甲基苯基砷, 三氯乙酰胺, 双氯咪唑, 2,4-双(三氯甲基)-6-(4'-甲氧基苯基)-s-三嗪, 2,4-双(三氯甲基)-6-(4'-甲氧基萘基)-s-三嗪, 2,4-双(三氯甲基)-6-胡椒基-s-三嗪, 2,4-双(三氯甲基)-6-(4'-甲氧基苯乙烯基)-s-三嗪, 2[2'(5'-甲基  
15 呋喃基)亚乙基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 2(2'-呋喃基亚乙基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 2(2'-甲基 4'-二乙基氨基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 2(2'-三甲胺 乙基氨基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 2(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 和 5,7-双(三溴甲基)均三唑并[1,5-a]嘧啶, 及上述热不稳定化合物的混合物。
- 20 5. 如权利要求 4 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述固化催化剂为六氟锑酸二芳基碘鎓盐。
6. 如权利要求 4 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述可交联树脂为环氧树脂, 上述可交联树脂的使用量为组合物总量的 5 % ~ 50 % (重量)。
7. 如权利要求 1 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述介电质涂料组  
25 合物包括占组合物总量 45 % ~ 70 % (重量)的甲酚酚醛树脂。
8. 如权利要求 1 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述介电质涂料组合物包括占组合物总量 46 % (重量)的甲酚酚醛树脂、20 % (重量)的环氧化的聚丁二烯, 10 % (重量)的萘醌二叠氮化物, 1 % (重量)的六氟锑酸二芳基碘鎓盐, 8 ~ 12 % (重量)的环氧化的酚醛树脂, 及 8 ~ 12 % (重量)的丁基化的酚醛树脂。
- 30 9. 如权利要求 1 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述可交联树脂为密胺-甲醛树脂, 上述可交联树脂的使用量为组合物中固体总量的 5 ~ 30 % (重量)。



10. 如权利要求 1 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述可交联树脂为脲-甲醛树脂, 上述可交联树脂的使用量为组合物中固体总量的 5 ~ 30 % (重量)。

11. 如权利要求 1 所述的介电质涂料组合物, 其特征在于, 所述固化催化剂为双氰胺, 上述固化催化剂的使用量为组合物总量的 0.1 ~ 2 % (重量)。

12. 一种用于多层印刷线路板的正色性光致成像介电质内层, 其特征在于, 上述内层包括酚醛树脂的固化混合物, 一交联树脂, 双氰胺或一热不稳定的含卤固化催化剂的热分解产物。

13. 如权利要求 12 所述的正色性光致成像介电质内层, 其特征在于, 所述酚醛树脂为固化混合物的 30 ~ 80 % (重量)。

14. 如权利要求 3 所述的正色性光致成像介电质内层, 其特征在于, 所述交联树脂为环氧树脂, 所述交联树脂的使用量为固化混合物的 5 ~ 50 % (重量)。

15. 如权利要求 14 所述的正色性光致成像介电质内层, 其特征在于, 所述交联树脂为环氧化的聚丁二烯。

16. 如权利要求 15 所述的正色性光致成像介电质内层, 其特征在于, 所述环氧化的聚丁二烯的使用量为 15 ~ 25 % (重量)。

17. 如权利要求 15 所述的正色性光致成像介电质内层, 其特征在于, 所述混合物在固化前, 包括: 46 % (重量) 的甲酚酚醛树脂, 20 % (重量) 的环氧化的聚丁二烯, 8 ~ 12 % (重量) 的环氧化酚醛树脂, 8 ~ 12 % (重量) 的丁基化的苯酚酚醛树脂, 及 0.5 ~ 1.5 % (重量) 的六氟锑酸二芳基碘鎓盐。

18. 一种多层印刷线路板, 其特征在于, 所述印刷线路板包括多块正色性光致成像介电质内层, 所述内层含有酚醛树脂、交联树脂、及 0.1 ~ 2 % (重量) 的双氰胺的固化混合物或一热不稳定的含卤固化催化剂的热分解产物, 上述各个光致成像内层界定了导线通道、通孔及线槽。

19. 如权利要求 18 所述的多层印刷线路板, 其特征在于, 所述内层含有酚醛树脂、交联树脂的固化混合物、及选自六氟锑酸二芳基碘鎓盐, 三溴甲基苯基砵, 三氯乙酰胺, 双氯咪唑, 2,4-双(三氯甲基)-6-(4'-甲氧基苯基)-s-三嗪, 2,4-双(三氯甲基)-6-(4'-甲氧基萘基)-s-三嗪, 2,4-双(三氯甲基)-6-胡椒基-s-三嗪, 2,4-双(三氯甲基)-6-(4'-甲氧基苯乙烯基)-s-三嗪, 2[2'(5''-甲基呋喃基)亚乙基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 2(2'-呋喃基亚乙基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 2(2'-甲基 4'-二乙基氨基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 2(2'-三甲胺 乙基氨基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 2(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪, 和 5,7-

双(三溴甲基)均三唑并[1,5-a]嘧啶及其混合物的含卤固化催化剂的热分解产物。

20. 如权利要求 18 所述的多层印刷线路板, 其特征在于, 所述酚醛树脂的使用量为 30 ~ 80 % (重量)。

21. 如权利要求 18 所述的多层印刷线路板, 其特征在于, 所述交联树脂为环氧树脂, 其使用量为固化前混合物的 5 ~ 40 % (重量)。

22. 如权利要求 18 所述的多层印刷线路板, 其特征在于, 所述混合物在固化前包括 45 ~ 70 % (重量) 的酚醛树脂。

23. 如权利要求 19 所述的多层印刷线路板, 其特征在于, 所述含卤固化催化剂为六氟锑酸二芳基碘鎓盐。

24. 如权利要求 18 所述的多层印刷线路板, 其特征在于, 所述固化催化剂为双氰胺。

25. 如权利要求 18 所述的多层印刷线路板, 其特征在于, 所述交联树脂为密胺-甲醛树脂。

26. 如权利要求 18 所述的多层印刷线路板, 其特征在于, 所述交联树脂为脲-甲醛树脂。

# 说明书

## 可交联的正色性光致成像涂料

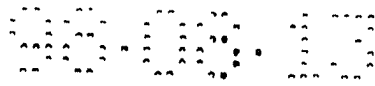
5 本发明涉及一种构成多层印刷线路板的永久内层的可交联的正色性 (positive-tone) 可光致成像的介电质组合物, 及一种所述印刷线路板的形成方法; 本发明也涉及一种藉助对所述介电质层的选择性电镀, 而无须使用常用的铜箔内层的、多层印刷线路板的新颖的制造方法; 本发明又涉及一种印刷线路板布线的光定位方法, 由此, 无须进行许多场合下所需的钻孔; 本发明还涉及将所述光致  
10 成像介电质组合物作为焊料掩模片的使用方法。

多层印刷线路板通常由多块单独的印刷线路板或以介电质材料隔离的内层组成。若干块内层的电路布线系统藉由钻孔或穿透板的穿孔作电连接。多层印刷线路板提供了三维系统的电路布线, 从而, 比较起单独的印刷线路板的场合来, 可以节省更多的空间。而各单独的印刷线路板至多在其板二面提供了二层电路布  
15 线。

上述印刷线路板通常具有一内部的接地和电源平面。这些内部平面通常为仅被间隙孔所间隔的实心铜片(印刷线路板的穿孔图案所需要的)。接地和电源平面提供了配电的电压电流及用于多层印刷线路板组件的接地。所述接地和电源平面的第二个功能是: 为该多层印刷线路板提供电磁屏蔽, 减少电磁波及射电频率的  
20 干扰。常见的是表层具有附加的带导电图形的接地层的多层接地和电源层。

多层印刷线路板使得多层线路可形成于最小的体积内。它们通常包括多层藉由介电质层而相互隔开的信号通道(线)(导线)所形成的层, 所述介电质层具有称为 vias(线槽)的、在各层之间提供了电连接的镀金属孔道(plated holes)。

用于制造多层线路板的新近的方法系一种用于封制造双面线路板的方法的  
25 延伸。该方法包括制造各个其表面设有布线图纹的内层。在该覆铜内层材料的铜表面涂覆以感光性材料, 然后, 使该感光性材料成像、显影, 并蚀刻, 以在该覆铜层中形成由所述感光性涂覆材料所保护的印刷线路图纹。蚀刻后, 从所述覆铜材料上剥离下感光性涂覆材料, 以在基底材料上留下线路图案。在形成内层之后, 通过将内层、接地平面层及电源平面层等积累起来, 通常要用一介电质预浸渍片(一种含有以部分固化材料, 典型的是以环氧树脂 B 浸渍的玻璃织物层)予以  
30 互相之间的隔离, 形成叠层的多层印刷线路板块。所述多层印刷线路板块的外层包括覆铜的玻璃纤维环氧树脂线路板材料, 所述覆铜层成为叠层的外表面。在热



压下，完全固化树脂 B，层压印刷线路板块，以形成一线路板整体结构。

内部连线、通孔、埋入式线槽及盲孔连接被用于多层印刷线路板内各线路板之间的连接。所述埋入式线槽为连接内层二面的镀金属通孔。盲孔通常穿过所述叠层线路板块的一侧表面，并进入和中止于所述线路板块之中。不论其内部连接的形式如何，穿孔通常穿过、形成于所述线路板块中的适当位置处，并藉由与一镀金属用的催化剂的接触而在催化下，镀以金属。典型地，通常是以电解铜进行化学镀铜，以提供线路板内层之间的电接触。

多层印刷线路板的用途、制造技术描述于 McGraw Hill Book Company 出版的《Coombs, Printed Circuits Handbook》New York, 2nd edition, pp. 20-3 至 23-19, 1979。以下将参照使用该文献。

多层印刷线路板块日益变得复杂起来。例如，用于计算机主机的多层板可含有多至 36 层的线路板，而其总厚度仅约 1/4 英寸。最小线路板通常设计有 4 密耳宽的信号通道和用于信号通道层之间内连接的 12 密耳直径的线槽。为了增加密度，最好是将信号通道的宽度减少至 2 密耳或更小，将线槽的直径减少至 2 至 5 密耳或更小。

处于上述技术领域前沿的用于印刷线路板块的光致成像介电质涂层必须是可以最少的加工步骤予以处理。它们的介电质特性、光致抗蚀刻性能、挠曲性，及涂层间的粘结性也必须是优异的。低的感光速度、高的耐潮湿性能，及对金属板的优异粘结性同样也是该涂料的重要特性。

鉴于以往在使用通常的起电负片作用的光致抗蚀剂中存在分辨率受到限制、有限的高宽尺寸比、有限的加工范围(如曝光、显影)，及电镀循环中有机物的沥出等因素，本发明的目的在于，提供一种正色性光致成像介电质组合物。

正性光致抗蚀剂的使用通常是：在对叠层于环氧树脂基底上的铜箔涂布该光致抗蚀剂溶液之后，干燥和烘烤上述光致抗蚀剂，放出溶剂；将该光致抗蚀剂通过一光掩模片暴露于光化学辐射之下，形成图象；在碱性显影液中溶解该光致抗蚀剂的曝光部分，以显出所述图象，漂洗；另外，在某些情况下二次烘烤该生成图象的光致抗蚀剂；接着，对所述未涂覆以光致抗蚀剂的、包括铜基板的曝露部分进行蚀刻或电镀。按如上所述的方法，本发明可藉此省却铜箔的应用。

第 4,672,020 号美国专利(3M)教导了一种包括一正性光致抗蚀剂组合物的多层干膜抗蚀剂，该组合物包括用作第一功能层中粘结剂的酚-甲醛树脂中的邻醌二叠氮化物。该粘结剂在暴露于电化学辐射之后，更易于溶于碱性水溶液中。

## 发明简述

现在，我们发现：藉由可交联树脂的掺用，例如，藉由环氧树脂及热固化性催化剂的使用，可以制得其耐化学性能及耐热性能的稳定性的正色性酚醛清漆/重氮萘醌组合物的后显影图象。

- 5 由此，本发明的一个目的是：提供耐热的可交联、正色性光致成像介电质组合物，所述组合物可被用作焊料掩模片，及可被用作多层印刷线路板中的内层。

本发明的一个相关目的是：提供一种制造多层印刷线路板的新颖的制造方法，所述方法藉由有选择地涂覆所述介电质层，可省却常用的铜箔内层。

- 10 本发明的另一相关目的是：提供一种正色性光致成像介电质组合物，藉此形成的后显影图象是在化学性能上及耐热性能上都高度稳定的图象。

本发明的再一个目的是：提供一种具有永久内层的多层印刷线路板，所述永久内层由正色性光致成像的介电质组合物组成。

本发明的再一个目的是：提供一种多层印刷线路板的制造方法，藉此，感光形成所述线路板上的线槽。

- 15 从以下的描述中可以显见本发明的这些及其它目的。以下描述了由一酚醛清漆树脂、一可交联树脂、萘醌二叠氮化物、及选自双氰胺、热不稳定的含卤化合物及其混合物的固化催化剂组成的光致成像介电质组合物。

## 发明详述

- 20 为更好地理解本发明，本说明书中采用了如下所述的定义：

“光致成像的介电质涂料”意指：一有机介电质涂料组合物，所述介电质涂料组合物可藉由曝光于活化辐射及其后的显影成像，生成一具凹凸纹的图象，且与多层线路板成为一体。所述涂料可被用作液体涂料组合物，并被干燥成为防粘涂层或干燥成为干膜。该涂料的介电常数以不超过 4.5 为宜。

- 25 “成像孔”意指：(1)用于界定导线图案的凹孔或嵌槽所形成的凹凸纹图象，或(2)用于内部连接的、介电质涂层中的孔道。成像孔被有选择地连续镀以金属，由此，使得金属含于凹凸纹图象的凹槽之中。

“基本上”意指：如果不是指整体，也是指很大程度上的定义，而其差别是微不足道的。

- 30 用于本发明的光致成像介电质组合物的粘结剂主要部分为酚醛清漆树脂，该树脂赋予组合物以水能溶于碱水中的能力，并可用作其中的骨架，所述树脂在内层的热交联反应中与可交联树脂反应。酚醛清漆树脂通常是以酚和醛，例如，酚



和甲醛、乙醛及糠醛的酸催化的缩合产品形式为人所知。此处的“酚”一词意指酚类，包括，例如甲苯酚、二甲苯酚、及丁基酚(丁基化苯酚)的酚醛清漆(butylated phenolic novolacs)。该酚醛清漆树脂的使用量以占组合物总量的约 30 % ~ 80 % (重量)为宜；更好的是，可使用占本发明的光致成像介电质涂料组合物总量的约 45 % ~ 70 % (重量)的酚醛清漆树脂。一个优选的光致成像介电质涂料组合物含有约 46 % (重量)的甲酚酚醛树脂(cresol novolac resin)。该树脂可从许多化学品供应商处购得。

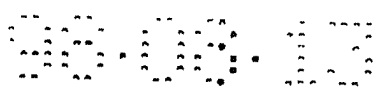
用于固化本发明的光致成像介电质组合物中的酚醛清漆树脂(novolac resin)的、形成所述多层印刷线路板内层的可交联树脂的使用量以组合物总量的约 5 % ~ 约 40 % (重量)为宜。但较好的是，其使用量为组合物总量的约 10 % ~ 30 % (重量)，更好的是为组合物总量的约 15 % ~ 约 25 % (重量)。环氧树脂总的来说适于用作本发明目的交联剂。环氧酚醛树脂为环氧树脂的一个特殊的例子。该多功能酚醛树脂的优选使用量为组合物总量的 5 % ~ 20 % (重量)，较好的是组合物总量的 8 % ~ 12 % (重量)，更好的是约为组合物总量的 10 % (重量)。

本发明的光致成像介电质组合物可以包含约 20 % (重量)、购自 ELF Atochem 的、商品名为 POLY bd 605 的环氧化聚丁二烯。该环氧化的聚丁二烯的重均分子量为 3320、数均分子量为 1350 的、25 °C 时的粘度为 8000mpa · s(8000cps)、及环氧当量为 310。

在本发明的一个优选的光致成像介电质涂料组合物中，一个丁基化酚的酚醛树脂连同一种环氧化的酚醛树脂一起使用。丁基化酚的酚醛树脂赋予了本发明的固化光致成像介电质涂料以挠曲性，而与该光活性的重氮萘醌化合物一起使用时，又使本发明的介电质涂料得以形成印刷图象。所述可熔甲酚酚醛树脂的使用量可为本发明涂料组合物总量的约 5 % ~ 约 30 % (重量)。较好的是，上述酚醛树脂的使用量为涂料组合物总量的约 5 % ~ 约 20 % (重量)，更好的是，为涂料组合物总量的约 8 % ~ 约 12 % (重量)，更好的是，为涂料组合物总量的 10 % (重量)左右。

萘醌二叠氮化物为赋予本发明的光致成像介电质涂料以正色性(起正片作用的)图象的光活性化合物。萘醌二叠氮化物的举例包括：萘醌-1,2-二叠氮基-5-磺酰氯及其 4-磺酰氯异构体，和三羟基二苯甲酮的重氮醌磺酸酯。三羟基二苯甲酮的 2,1,5-重氮醌磺酸酯的异构体混合物(以下称作 215DNQTHB)可从麻萨诸塞州的 Fitchburg 的 Chem Design Corporation 购得。

在本发明中，在加热光致成像介电质涂料组合物中的热不稳定的含卤固化催



化剂时，产生一很强的路易斯酸。由此催化酚醛清漆树脂和其中可交联树脂的缩合，使成像的内层固化，而无须一紫外线照射的步骤。热不稳定的含卤固化催化  
剂可以例举出：六氟锑酸二芳基碘鎓盐(或 DAI HFA)，三溴甲基苯砷，三氯乙酰  
胺，双氯咪唑，2,4-双(三氯甲基)-6-(4'-甲氧基苯基)-s-三嗪，2,4-双(三氯甲  
5 6-(4'-甲氧基萘基)-s-三嗪，2,4-双(三氯甲基)-6-胡椒基-s-三嗪，2,4-双(三氯甲  
基)-6-(4'-甲氧基苯乙烯基)-s-三嗪，2[2'(5''-甲基咪唑基)亚乙基]-4,6-双(三氯甲  
基)-s-三嗪，2(2'-咪唑基亚乙基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪，2(2'-甲基 4'-二乙基  
氨基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪，2(2'-三甲胺 乙基氨基)-4,6-双(三氯甲  
基)-s-三嗪，2(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪，和 5,7-双(三溴  
10 甲基)均三唑并[1,5-a]嘧啶。上述所有的化合物都市场有购。

六氟锑酸二芳基碘鎓盐可作为阳离子光引发剂，以 Sar-Cat 的商品名从  
Sartomer Company, Inc 购得。Sar-cat CD-1012 产品藉由其附于二个苯环之一上  
的羟基十四烷酰氧基基团而得以区别。

业已发现：上述热固化催化剂在固化涂料时、约 0.1 ~ 约 2 % (重量)的数量  
15 级的低水平使用量已可以使涂料固化，而不会阻碍涂料的溶解和使生成正象。但  
较高水平的使用则产生负象。该生成酸的催化剂的使用量以占本发明的光致成像  
介电质涂料组合物总量的约 0.5 % ~ 约 1.5 % (重量)为宜，更好的为上述涂料组合  
物总量的约 1 % ~ 约 1.5 % (重量)。

基于本发明的涂料组合物总量的约 0.1 % ~ 约 2 % (重量)的双氰胺适用于本  
20 发明的光致成像介电质涂料组合物中的固化催化剂。双氰胺在其混合物中与热不  
稳定的催化剂的使用比例为 1 : 99 ~ 99 : 1(重量比)。

密胺及其低聚物和共聚物，例如，密胺-甲醛树脂，苯并胍胺-甲醛树脂，脲-  
甲醛树脂，甘脲-甲醛树脂及上述树脂的混合物同样也适用于本发明的目的交联  
剂。密胺，苯并胍胺及甘脲树脂可购得其商品名为 CYMEL 的树脂。而脲树脂可  
25 购得其商品名为 BEETLE 的树脂。其合适的使用量为涂料组合物固体总量的约 5  
% ~ 约 30 % (重量)。

为控制本发明中的树脂流动，同时，保证所述组合物在一升高的温度下固  
化，可以使用占涂料组合物总量的约 2 % ~ 约 40 % (重量)的填料。飞粉二氧化硅，  
如市场可购的、商品名为 CAB-O-SIL 及 SYLOID 的二氧化硅也可使用。其中，  
30 商品名为 CAB-O-SIL 的填料特别有用。

也可使用占涂料组合物总量为约 30 % (重量)的如 Degussa 的氧化铝 C 的氧  
化铝作为流动控制助剂，以及作为改善介电质在溶胀及蚀刻的过程中对高锰酸言

的耐受性能。一种由 Hoffman 公司以商品名 SLLITIN 出售的石英和高岭土的混合物也可在本发明中用于改善介电质对铜的粘结性能。硅烷及钛酸酯可用于偶合填料和聚合物基质，且可有效地影响介电质组合物的流变学特性。

在本发明的组合物中，使用占涂料组合物总量的约 0.2 % - 约 3 % (重量)、商品名为 MODAFLOW 的市场有售的均化剂也是有用的。在制备本发明的干膜中，使用一种例如以商品名为 LUTANOL M-40 出售的聚(乙烯基甲醚)的柔软剂特别有用。所述柔软剂的有效使用量为涂料组合物总量的约 10 % - 约 40 % (重量)。

本发明的光致成像介电质涂料组合物的介电常数以不大于 4.5 为宜，更好的是不大于 3.5。该介电性能足够提供一个 10 密耳或更小的导线通道宽度。更好的是，提供一个 5 密耳或更小的导线通道宽度，更好的是，提供一个约 2 密耳或更小的导线通道宽度。

本发明的光致成像介电质涂料组合物可以液体形式涂布至一基板上，然后，干燥，紫外线辐射下曝光成像，显影，接着固化。或者，可将本发明的光致成像介电质涂料组合物模塑成干膜，以便于储存及其后在基板上叠压成像和固化。该液体涂料组合物可以各种方法涂布于基板表面。这些方法包括：网涂法、辊涂法、帘涂法、喷涂法等。可以使用一种水混溶性溶剂，例如，使用丙二醇甲基醚乙酸酯。其使用量须能调节本发明的光致成像介电质涂料组合物的粘度，以便能适合于所希望的涂布方法及涂层厚度。用于印刷线路板的介电质基板可以是，例如一种玻璃纤维环氧树脂结构或是聚酰亚胺。所述涂料在约 90 °C 下进行粘着干燥(tack dried)约 30 分钟，然后，用其波长在 350 ~ 450nm 范围的紫外线光通过一图象图案中的掩模片进行照射。紫外线光的照射量为 100 ~ 800mj/cm<sup>2</sup>。接着，该曝光的后涂层在 0.17 ~ 0.3 当量的氢氧化钠、80 ~ 100 °F 的水溶液中显影，漂洗，再在约 140 ~ 175 °C 的温度下固化约 1 小时。

上述显影液为强碱性，但可含有碳酸钠及氢氧化钠。该显影液中同样也适合使用硅酸钠及磷酸三钠。而显影液中也可使用表面活性剂，该表面活性剂的使用有助于光致成像介电质在图象上所需除去部分的去除。所述表面活性剂可以是阴离子型、阳离子型、非离子型或两性表面活性剂。

干膜可以如下所述地制得：用一 Baker 棒，设定于约 4 - 20 位置，垂伸，引导出上述液体涂料组合物，接着，在一通常的烘炉或旋转干燥筒内，在约 35 ~ 105 °C 的温度下，干燥约 2 - 60 分钟，制得其厚约为 0.5 密耳至 3 密耳的干膜。接着，可再将所述干膜，在室温下，或在一升高的温度下，例如，180 °F (82 °C)，层压于如聚酰亚胺薄膜或环氧树脂浸渍的玻璃纤维板的介电质基板上。可以在每

由此，可以获得高分辨率的凹凸纹图象，上述图象包括其直径与涂层的厚度大致相等的开孔。藉由这些涂层的使用，用于内部连接及导线的成像孔，其分辨率可以与介电质涂料组合物的分辨率尺寸及其成像方法等同，且可以是任何形状。

25 成像孔中金属的有选择沉积可以通常的方式进行。其特征不在于，有选择地金属化上述介电质涂层上的凹凸纹图象，而不用增加在导线槽之间的底层基板的薄膜抗蚀性能。镀敷金属可以仅在那些去除了抗蚀剂的部分进行(线路板的添加法生产)。或者，可以在包括那些由显影处理去除了抗蚀剂的整个表面部分，以及在光致抗蚀剂自身上进行(线路板的减除法生产)。或者，金属的镀敷可以是在这些部位之间进行(线路板的半添加法生产)。为研究其电路布线及内部连接关系，请见第 4,847,114 号(Brach 等人)的美国专利。

如果选择了上述添加法生产工序, 镀敷金属将于那些由显影处理去除了光致

成像介电质涂料的部位进行，并以限定的方式，在介电质表面建立起界定的电路及内部连接。这样，镀敷金属的工序自身将界定电路布线及其他所希望的特征。在该添加法生产工序中，永久介电质的光致成像将建立并界定电路布线及其它所希望的表面特征、以及那些相互连接封装线路板的各层的孔道及线槽。

- 5        如果，待涂布的基板为电路层，上述工序可以包括电路层上介电质涂层的形成，所述电路层上具有限定内部连接的开孔。介电质涂层中成像孔的孔壁含有金属，该金属是在镀敷时沉积形成的。由此也保证该沉积物可形成所希望的开孔截面形状。连续重复该工序，以形成连续的电路层及其相互连接。

- 10       在减除法工序中，整个电路板表面需镀敷金属。其电路布线及其它特征将由其后的、在所镀敷的金属上的蚀刻所界定。在减除法方式中，通常采用永久的光致抗蚀剂的感光界定，以建立连接封装电路板各层的孔道及线槽，这样，无须钻孔。

导线、孔道及线槽可通过填充以导电性膏浆使其具有导电性，该方法可取代镀敷金属工序。

- 15       电镀液通常为一种本领域熟知的化学镀铜的电镀液，包括一铜离子源、维持该铜离子源于溶液中的配位剂、在存在有催化剂-如甲醛及 pH 调节剂时，还原铜离子为金属铜的还原剂。通常的镀铜的电镀液描述于第 4,834,796 号、第 4,814,009 号、第 4,684,440 号、第 4,548,644 号美国专利上。

- 20       本发明的涂料组合物及涂布方法更详细地描述于下述实施例中，但，这些实施例并不是对本发明的限制。另外，所有的“份”如无另指，则指重量份，所有的“组份”如无另指，则均指 100 % 的固体。

## 实施例 1

制备下述组合物:

组 份	<u>% (重量) 固体</u>
甲酚酚醛树脂 (Schenectady Rasins HRJ10805)	50.1
环氧酚醛树脂(EPON 164)	4.9
环氧化的聚丁二烯(POLY BD 605)	19.8
丁基化的酚醛树脂(SANTOLINK 560)	14.3
2,1,5-三羟二苯酮的重氮萘醌磺酸盐	9.9
DAI HFA(CD-1012)	<u>1.0</u>
	100.00
<u>填料</u>	<u>占上述固体总量的 % (重量)</u>
二氧化硅(SYLOID 7000)	5.0
<u>溶剂</u>	<u>占组合物总量的 % (重量)</u>
丙二醇甲基醚乙酸酯	46 ~ 48

- 彻底混合上述涂料组合物, 以绕线式涂布棒(wire wound drawdown bar)将该组合物涂布至玻璃纤维/环氧树脂层压板上, 使其干燥厚度为 1 ~ 2 密耳。然后,
- 5 在 90 °C (194 °F) 下干燥 30 分钟, 以一宽带汞蒸汽灯(ORC HMW201B)的光化辐射作图象范围的曝光。总照射剂量约为 400mj/cm<sup>2</sup>。接着, 将曝光表面浸入— 95 °F、0.2 当量氢氧化钠水溶液里约 2 分钟。由此, 有选择地去除涂层的曝光部分。显影的涂层在 311 °F (155 °C) 下固化 1 小时, 然后, 施以通常的高锰酸钾处理。

## 实施例 2

根据下述配方制备本发明的光致成像介电质涂料组合物:

组 份	<u>% (重量) 固体</u>
甲酚酚醛树脂	46.0
环氧化的聚丁二烯	20.0
环氧酚醛树脂	10.0
丁基化的酚醛树脂	10.0
2,1,5-三羟二苯酮的重氮萘醌磺酸盐	10.0
DAI H F A(CD-1012)	1.0
均化剂	0.2
填料、着色剂、添加剂	2.8

将类似于实施例 1 的溶液分别涂布于六个玻璃纤维/环氧树脂层压板上。然后, 如同该实施例那样, 干燥, 光照辐射, 显影, 并固化, 给出适合于作化学镀  
5 的内层。加压下组装成为本发明的多层印刷线路板。

## 实施例 3

制备下述组合物:

组 份	<u>% (重量) 固体</u>
甲酚酚醛树脂	
(Schenectady Rasins HRJ10805)	60.0
环氧酚醛(EPON 164)	10.0
丁基化酚醛树脂(SANTOLINK 560)	15.0
2,1,5-三羟二苯酮的重氮萘醌磺酸盐	12.5
DAI H F A(CD-1012)	1.0
均化剂(ModaFlow)	<u>1.5</u>
	100.0
<u>填料</u>	<u>占上述固体总量的 % (重量)</u>
二氧化硅(SYLOID 7000)	8.0
<u>溶剂</u>	<u>占组合物总量的 % (重量)</u>
丙二醇甲基醚乙酸酯	47.4

彻底混合上述涂料组合物, 用一绕线式涂布棒, 将该组合物涂布至玻璃纤维  
10 /环氧树脂层压板上, 使其干燥厚度为 1 - 2 密耳。然后, 在 90 °C (194 °F) 下干燥

30 分钟，以一宽带汞蒸汽灯(ORC HMW201B)的光化辐射下作图象范围的曝光。总照射剂量约为  $400\text{mj}/\text{cm}^2$ 。接着，将曝光表面浸入 86 °F、0.25 当量氢氧化钠水溶液约 2 分钟。由此，有选择地去除涂层的曝光部分。显影的涂层在 311 °F (155 °C) 下固化 1 小时，然后，施以通常的高锰酸钾处理。该组合物提供了较实施例 1 为更高的分辨率及更好的侧壁轮廓。

#### 实施例 4-16

制备下述组合物：

组 份	<u>% (重量) 固体</u>
甲酚酚醛树脂 (Schenectady Rasins HRJ10805)	53.8
环氧酚醛树脂(EPON 164)	9.0
丁基化的酚醛树脂(SANTOLINK 560)	15.31
2,1,5-三羟二苯酮的重氮萘醌磺酸盐	12.5
DAI H F A(CD-1012)	0.9
F LEXO 蓝染料 680(BASF)	0.23
硅烷 (Huls IMEO)	0.41
均化剂(Modaflow)	1.5
CYMEL 密胺树脂(如表 1 中所示)	10.00
	100.00

#### 填料

#### 占上述固体总量的 % (重量)

二氧化硅(CAB-O-SIL M5)

9.0

#### 溶剂

#### 占组合物总量的 % (重量)

丙二醇甲基醚乙酸酯

46 - 48

- 彻底混合上述涂料组合物，用一绕线式涂布棒将该组合物涂布至玻璃纤维/环氧树脂层压板上，使其干燥厚度为 35 微米，然后，在 100 °C 下干燥 30 分钟，以一宽带汞蒸汽灯(ORC HMW201B)的光化辐射作图象范围的曝光。总照射剂量约为  $500\text{mj}/\text{cm}^2$ 。接着，将曝光表面浸入 86 °F、0.25 当量氢氧化钠水溶液约 2 分钟。由此，有选择地去除涂层的曝光部分。显影的涂层在 155 °C 下固化 1 小时，然后，施以通常的高锰酸钾处理。该光致抗蚀剂的显影停止点、Stouffer 21 级值及铅笔硬度(PH)示于表 1。



表 1

实施例	树脂	显影中止点(秒)	Stouffer	pH
4	1161	39	2	2H
5	1125	77	2	6H
6	1158	92	1	5H
7	1170	42	2	2H
8	1156	73	1	5H
9	1123	49	2	5H
10	1171	15	5	2H
11	1130	49	2	5H
12	1141	95	1	2H
13	380	42	2	2H
14	325	48	2	5H
15	303	33	2	5H
16	300	28	3	5H

实施例 17-18

制备下述组合物:

组份	%(重量)固体
甲酚酚醛树脂 (Schenectady Rasins HRJ10805)	53.8
环氧酚醛树脂(EPON 164)	9.0
丁基化酚醛树脂(SANTOLINK 560)	15.31
2,1,5-三羟二苯酮的重氮萘醌磺酸盐	12.5
DAI H F A(CD-1012)	0.9
F LEXO 蓝染料 680(BASF)	0.23
硅烷 (Huls IMEO)	0.41
均化剂(Modaflow)	1.5
CYMEL 密胺树脂(如表 2 中所示)	10.00
	100.00
<u>填料</u>	<u>占上述固体总量的 %(重量)</u>
二氧化硅(CAB-O-SIL M5)	9.0
<u>溶剂</u>	<u>占组合物总量的 %(重量)</u>
丙二醇甲基醚乙酸酯	46 ~ 48

彻底混合上述各涂料组合物,以绕线式涂布棒涂布至玻璃纤维/环氧树脂层压板上,使其干燥厚度为 35 微米。然后,在 100 °C 下干燥 30 分钟,以一宽带汞蒸汽灯(ORC HMW201B)的光化辐射作图象范围的曝光。总照射剂量约为 500mj/cm<sup>2</sup>。接着,将曝光表面浸入 86 °F、0.25 当量的氢氧化钠水溶液约 2 分钟。由此,有选择地去除涂层的曝光部分。显影的涂层在 155 °C 下固化 1 小时,然后,施以通常的高锰酸钾处理。该光致抗蚀剂的显影停止点、Stouffer21 级值及铅笔硬度(PH)示于表 2。

表 2

实施例	树脂	显影中止点(秒)	Stouffer	pH
17	BEETLE 80	66	1	2H
18	BEETLE 65	20	4	2H

10

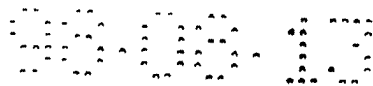
#### 实施例 19

制备下述组合物:

组 份	<u>% (重量)固体</u>
甲酚酚醛树脂 (Schenectady Rasins HRJ10805)	60.25
环氧酚醛树脂(EPON 164)	10.0
丁基化的酚醛树脂 (SANTOLINK 560)	17.0
2,1,5-三羟二苯酮的重氮萘醌磺酸盐	10.0
双氰胺	1.0
LEXO 680 蓝染料 (BASF)	0.25
均化剂(Modaflow)	1.5
	100.00
<u>填料</u>	<u>占上述固体总量的 % (重量)</u>
二氧化硅(CAB-O-SIL M5)	8.0
<u>溶剂</u>	<u>占组合物总量的 % (重量)</u>
丙二醇甲基醚乙酸酯	46 ~ 48

彻底混合上述涂料组合物,以绕线式涂布棒涂布至玻璃纤维/环氧树脂层压物上,使其干燥厚度为 35 微米。然后,在 100 °C 下干燥 30 分钟,以一宽带汞蒸汽灯(ORC HMW201B)的光化辐射作图象范围的曝光。总照射剂量约为 500mj/cm<sup>2</sup>。

15



接着，将曝光表面浸入 86 °F、0.25 当量的氢氧化钠水溶液中约 2 分钟。由此，有选择地去除涂层的曝光部分。显影的涂层在 155 °C 下固化 1 小时，26 秒显影出图象，所述薄膜具有 2H 的铅笔硬度。

## 5 实施例 20

彻底混合具有实施例 19 配方的涂料组合物，但用 DAI-H T A 催化剂取代其中半数双氰胺的涂料组合物，丝网印刷至蚀刻有电路的玻璃纤维/环氧树脂层压板上，使其干燥厚度为 35 微米。然后，在 100 °C 下干燥 30 分钟，在光化辐射下进行曝光，在 86 °F、0.24 当量氢氧化钠的水溶液中显影约 2 分钟。由此，产生所希望的具有孔道和线槽的图象图纹。在 155 °C 下固化 1 小时之后，由高锰酸钾处理及铜的化学镀工序，在所述涂覆过的层压板上及孔道、线槽内沉积一薄层铜导电层，在该薄的铜导电层之上放置一层 LaminarHG 电镀阻镀膜。施以光化辐射下的图象图案纹的曝光，在氢氧化钠的水溶液中显影，在阻镀膜上形成所希望的电路布线。铜的曝光过的化学镀铜薄层经由电镀产生电路，剥离剩余的阻镀膜，在过硫酸钠浴中蚀刻除去下层的化学镀铜。连续重复上述工序，形成多层电路布线及连接。

## 实施例 21

彻底混合实施例 1 的光致成像介电质涂料组合物，将其涂布至铜箔上，使其干燥厚度为 42 微米。然后，在 90 °C 下干燥 30 分钟，在蚀刻有图案纹的光化辐射下作图象曝光，在 95 °F、0.2 当量的氢氧化钠水溶液中显影约 2 分钟。由此，产生所希望的具有孔道和线槽的图象纹。在 120 °C 下固化涂料 1 小时之后，铜箔的未涂覆面层压以保护性涂层，以防止在对孔道及线槽作铜电镀和平面化处理时，该部分铜表面被电镀。除去保护性涂层，用一处理过的铜箔将带有镀过金属的孔道及线槽的铜箔在 185 °C (365 °F) 温度下，加热层压 1 小时，以提供一在铜箔之间形成有线槽的双面覆铜板。该覆铜板的二面再层压以 LAMINAR AT 光致抗蚀剂。该覆铜板的各个侧面在光化辐射下作图象曝光，显影，形成所希望的电路布线图纹。曝光的铜表面在氯化铜蚀刻剂中蚀刻，提供电路，并给下层的线槽提供衬垫。

30

## 实施例 22

彻底混合实施例 1 的光致成像介电质涂料组合物，将其涂布至铜箔上，使其

干燥厚度为 42 微米。然后，在 90 °C 下干燥 30 分钟，在光化辐射下作图象曝光，在 95 °F、0.2 当量的氢氧化钠水溶液中显影约 2 分钟。由此，产生所希望的具有孔道和线槽的图象图纹。在 175 °C 下固化涂料 1 小时之后，铜箔的未涂覆面层压以保护性涂层，以防止在对孔道及线槽作铜电镀和平面化处理时该部分铜表面被电镀。除去保护性涂层，通过高锰酸钾处理及铜的化学镀处理光介电质。铜箔层压以 LAMINAR AT 光致抗蚀剂，光介电质上电镀以无电镀铜，以给出具有形成其各铜层之间的线槽的双面覆铜板。曝光铜层层压以 LAMINAR AT 光致抗蚀剂，然后，光致抗蚀剂在光化辐射下作图象曝光，显影，形成所希望的电路布线。曝光的铜表面在氯化铜蚀刻剂中蚀刻，提供电路，并给下层的线槽提供衬垫。

10

### 实施例 23

彻底混合实施例 1 的光致成像介电质涂料组合物，将其涂布至铜箔上，使其干燥厚度为 42 微米。然后，在 90 °C 下干燥 30 分钟，一蚀刻以电路的基板涂覆以液体的、非感光致成像介电质，干燥，平面化处理。将该覆铜的光致成像介电质热辊层压于该蚀刻有电路的电路板上。所述裸铜部分涂布以正性的光致抗蚀剂，在光化辐射下作所需的、由孔道及线槽组成的图象曝光，显影。在氯化铜溶液中蚀刻曝光部分的铜。该线路板用紫外线作泛光曝光，在 0.2 当量氢氧化钠水溶液中显影，由此，从介电质中的所希望的线槽及孔道中除去光致抗蚀剂涂层。在 175 °C 下固化该涂层 1 小时之后，由一铜的化学镀工序对所述线槽及孔道涂覆金属，然后，电镀以铜。裸铜部分层压以 LAMINAR AT 光致抗蚀剂，该光致抗蚀剂在光化学辐射下作图象曝光，显影，形成所希望的电路布线图纹。然后，曝光的铜表面在氯化铜蚀刻剂中蚀刻，给出线路图纹。

15

20